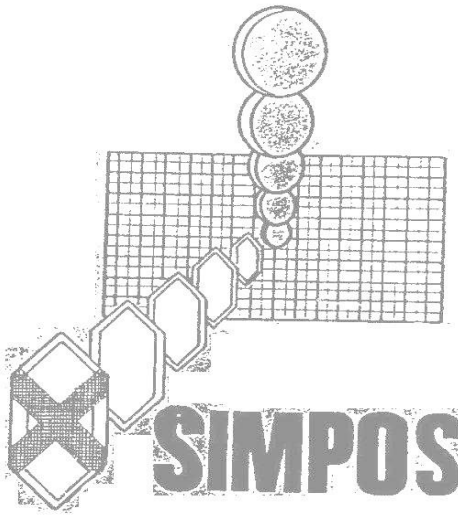
ACTAS



X SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE CATALISIS

VOLUMEN II

U.L.A.—Merida 86

6-12 julio

ESPECTROMETRIA DE MASAS EN LAS ZEOLITAS NH_4-A, NH_4X y NH_4Y.

M. Hunger[1], H. Espaillat[2], A. Martínez[1], M. Barrios[2], R. Vargas[2], M. Mendoza[2] y A. Correa[1].

Departamento de Física (1) y Departamento de Tecnología Química (2), Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1020A, A.P. 20201, Venezuela.

RESUMEN

Mediante la técnica de espectrometría de masas se estudiaron la desorción del agúa y la descomposición del ión amonio en función de la temperatura de las muestras de zeolitas del tipo NH_4-A, NH_4-X, NH_4-Y, NH_4Cs-A y NH_4Cs-Y, lo que permitió: a) obtener información sobre el número y la estructuración de los sitios de ubicación en la caja alfa de las zeolitas A,X e Y, y en la unidad sodalítica de las zeolitas faujasitas; b) averiguar la dependencia de la ocupación de los sitios con la presión total por encima de las muestras, del pretratamiento térmico de éstas y del grado de intercambio iónico de las zeolitas investigadas.

ABSTRACT

With massspectrometric technique the water desorption and the ammonium ion decomposition were studied in function of the sample temperature of NH_4-A, NH_4X, NH_4-Y, NH_4Cs-A and NH_4Cs-Y zeolites which allowed a) to get information about the number and the structure of the sites in the alfa cage of the A,X and Y zeolites and in the sodalitic unit of the faujasitic zeolites; b) to investigate the dependence of the sites ocupations from the total pressure above the samples, the thermic pretreatment and the degree of the ionic exchange of the studied zeolites.

INTRODUCCION

Las zeolitas A,X e Y son alumino-silicatos cristalinos con grandes aplicaciones industriales. Sin embargo, la forma amónica no tiene una utilización directa en gran escala sino es obtenida normalmente como fase intermedia para productos comerciales a partir de la zeolita Na sustituyendo el ión de sodio por el amonio para llegar a una zeolita H mediante el proceso de decationización. Mientras que las formas Na y H fueron ampliamente investigadas, el estudio sistemático de las zeolitas NH_4 comenzó hace poco. En trabajos anteriores, utilizando la técnica de IR de transmisión[1)], se obtuvo solamente una información global sobre la temperatura de la descomposición del ión amonio y, usando las técnicas ATD y ATG [2,3)] la desorción del agua y la descompo

sición del ión amonio no podían ser distinguidas directamente, aunque permitieron hacer conclusiones sobre la descomposición del ión NH_4^+ ubicado en la unidad sodalítica y en la superjaula. El uso de la técnica de espectrometría de masas hace posible separar claramente la desorción del agua de la descomposición del ión amonio[4] (ver las figuras 2 y 3), y, con eso, es factible un estudio sistemático del comportamiento de desorción del agua y de la descomposición del ión NH_4 en función de la temperatura[4]. Por tal razón, el presente trabajo tiene como objetivo el estudio de las zeolitas NH_4-A,X e Y mediante la espectrometría de masas con la finalidad de determinar la influencia del pretratamiento en las zeolitas para tener información sobre el número de sitios del ión NH_4^+ y su ocupación.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la preparación de las muestras se partieron de las zeolitas suministradas por la representación alemana de la Casa Unión Carbide con relaciones Si/Al de 1; 1,25 y 2,4. Para el intercambio se proporcionó la cantidad adecuada de cloruro de amonio o de cloruro de cesio respectivamente en solución acuosa con agitación magnética bajo las condiciones enumeradas en la Tabla I. El producto obtenido se pasó a través de un filtro microporoso y se le analizó por medio de la técnica de espectrofotometría de emisión atómica.

Para la medición de las curvas de desorción mediante la espectrometría de masas (E.M.), las muestras de zeolita sustituídas fueron primeramente desgasificadas a temperatura ambiente hasta llegar a una presión en el medidor del espectrómetro de masas menor que 10^{-4} mb y después calentadas escalonadamente en un rango de temperatura entre 25°C y 500°C a razón de 1 grado por minuto, estableciéndose finalmente un equilibrio al cabo de una hora aproximadamente. Simultáneamente, se registró el espectro de masas mediante un espectrómetro cuadrupolar marca Quadruvac 200 de la Casa Leybold-Heraeus, Alemania, evaluándose específicamente la altura de los picos de las masas atómicas 17 y 18. Los datos anotados en este trabajo fueron tomados de espectros reproducidos a temperatura constante.

La figura 1 muestra el esquema del equipo de medición utilizado. Para crear un gradiente de presión entre la muestra y el medidor del espectrómetro de masas, se instaló un capilar entre el medidor de vacío y la válvula electromagnética.

TABLA I: CONDICIONES DE INTERCAMBIO DE LAS ZEOLITAS

ZEOLITA	INTERCAMBIADA CON NH_4^+ = 64%	INTERCAMBIADA CON NH_4^+ > 64%	POSTERIOR INTERCAMBIO CON CESIO.
Na-A	30%: 24h a 25°C	87%: 2x24h a 25°C	
NaX		87%: 24h a 90°C	
NaY	64%: 24h a 80°C	96% 3x24h a 80°C	24 h a temp. ambiente

RESULTADOS

TABLA II: CONDICIONES DE PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE ZEOLITA

# DE FIGURA	ZEOLITA	PRETRATAMIENTO	PRESION POR ENCIMA DE LA MUESTRA	CAPILAR INSTALADO
2	NH_4Y 64%	bajo vacío, temp. amb.	$2x10^{-1}$ mb	si
4	NH_4Y 64%	" " , " "	$5x10^{-2}$ mb	no
3	NH_4CsY	" " , " "	$4x10^{-2}$ mb	si
5	NH_4CsY	" " , 100°C(1d)	$2x10^{-1}$ mb	si
6	NH_4X	" " , temp.amb.	----	no
7	NH_4X	" " , 45°C(3d) y 95°C(8d)	10^{-2} mb	si
8	NH_4A 87%	" " , temp. amb.	$7x10^{-3}$ mb	no
9	NH_4A 87%	" " , 62°C(3d)	$6x10^{-2}$ mb	si
10	NH_4A 30%	" " , temp. amb.(3d) y 61°C(3d)	$2x10^{-1}$ mb	si

Las figuras de 4 a 10 representan las curvas de desorción obtenidas de las distintas zeolitas, donde las diferentes condiciones de pretratamiento para estas se enumeran en la tabla II, incluyendo allí para completar, también los datos de las figuras 2 y 3.

Las muestras sin pretratamiento térmico y medidas con el capilar instalado se caracterizan por una más clara estructuración en sus curvas de desorción mostrando picos con máximos bien definidos por la temperatura (ver figuras 2 y 3). Además, se puede observar que tanto el agua desorbida como el amoníaco producido por la descomposición del ión amonio pueden ser detectados separadamente y que ambos pueden ser

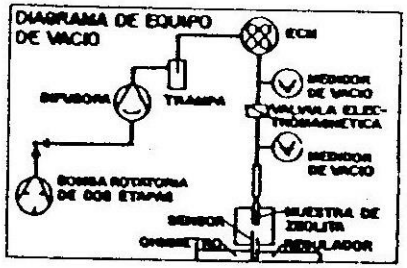


Fig. 1

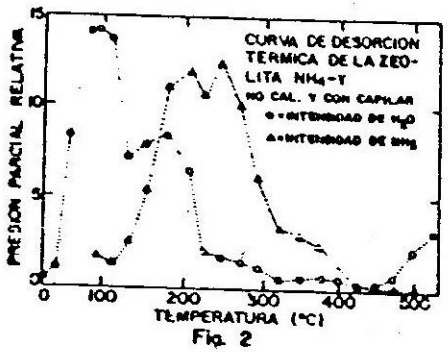


Fig. 2

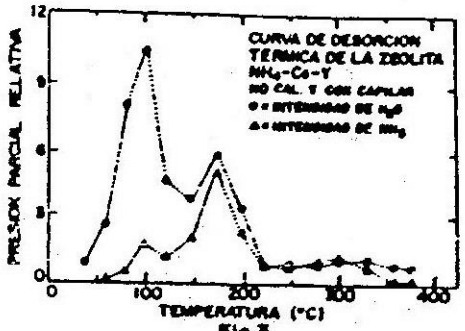


Fig. 3

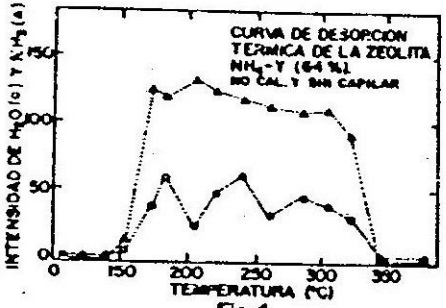


Fig. 4

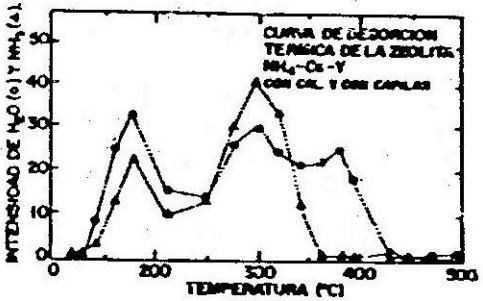


Fig. 5

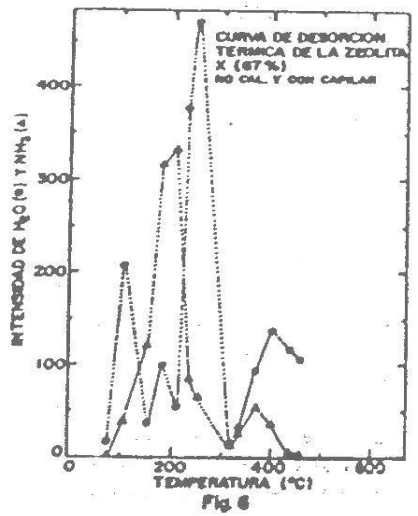


Fig. 6

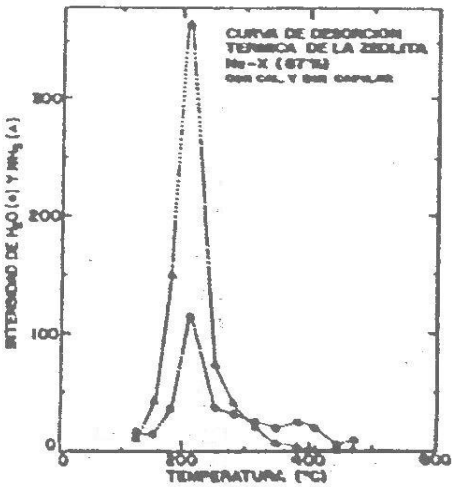


Fig. 7

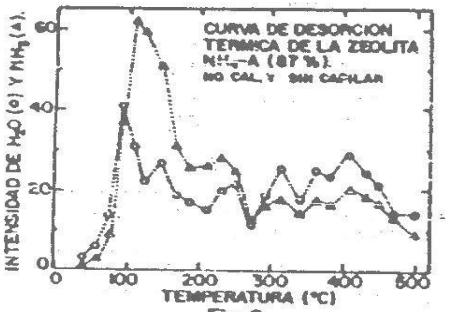


Fig. 8

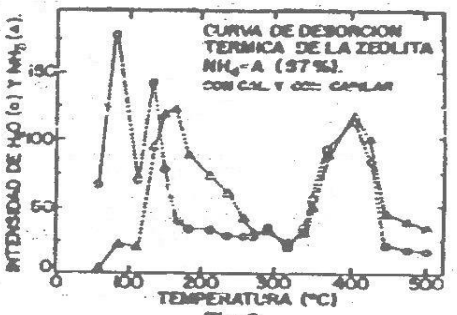


Fig. 9

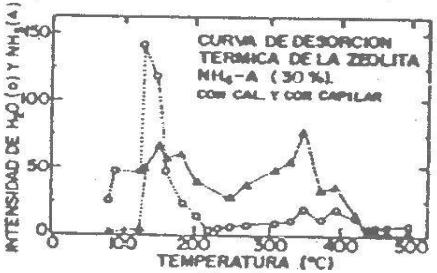


Fig. 10

TABLA III: LISTA DE LAS TEMPERATURAS DE LOS MAXIMOS DE DESORCION

ZEOLITA	NUMERO DE FIG.	GAS DESORBIDO	TEMPERATURA DE LOS MAXIMOS DE DESORCION (°C)							
NH_4Y 64%	2	H_2O	100			180	260		370	550
		NH_3	100			190	250		360	
NH_4Y 64%	4	H_2O				180	240	290		
		NH_3				170	---	310		
NH_4CsY	3	H_2O	100			170		315		
		NH_3	100			170		300		
NH_4CsY	5	H_2O				180		300	380	
		NH_3				180		300		
NH_4X 87%	6	H_2O	100			190	260		400	
		NH_3				190			370	
NH_4X 87%	7	H_2O				210			380	
		NH_3				210				
NH_4A 87%	8	H_2O	90				250	300—450		
		NH_3		120		230	300—450			
NH_4A 87%	9	H_2O	80	130	160	220		400		
		NH_3			160	220		400		
NH_4A 30%	10	H_2O	100	140						
		NH_3		150	180		300	390		

TABLA IV: LISTA DE DATOS ANTERIORMENTE PUBLICADOS

ZEOLITA	REFERENCIA	GAS DESORBIDO	TEMPERATURA DE LOS MAXIMOS DE DESORCION			
			SUPERJAULA	CAJA SODALITICA	AGUA	DESHIDROXIL.
NH_4Y 96%	2)	H_2O			130	650
		NH_3	250—400	250		
NH_4CsY	2)	H_2O			130	650
		NH_3		250		
NH_4X 93%	3)	H_2O			100	
		NH_3	180—350 max.: 270	175		
NH_4CsX	3)	H_2O			100	
		NH_3		175		

registrados en ciertos rangos de temperatura como producto único de la desorción o como productos simultáneos, donde el amoníaco puede ser acompañado por muchas o pocas moléculas de agua.

La eliminación del capilar en el sistema de medición disminuye en general la presión total por encima de la muestra y puede llegar a una menos pronunciada estructuración de las curvas de desorción (ver fig. # 8) hasta a una pérdida completa de ésta (ver fig. # 4).

Una comparación de los resultados obtenidos de muestras pretratadas y no pretratadas térmicamente (ver fig. # 2,3 y 5,6,9,10) muestra obviamente en primer lugar un cambio de las intensidades de los picos de desorción a temperaturas más altas.

En la tabla III están listadas todas las temperaturas de los picos significativos.

DISCUSION

La clara estructuración de las curvas de desorción hace pensar que tanto el agua como también el ión amonio poseen una serie de sitios de ubicación de diferentes estabilidades térmicas. Para su interpretación se divide el intervalo total de temperatura medido en varias regiones, enumeradas consecutivamente a continuación:

a) La región de 100°C se caracteriza por una alta concentración de agua desorbida y una pequeña concentración de NH_4^+. Esta deshidratación se nota específicamente en las muestras no precalentadas con una relativamente alta presión total sobre éstas (ver fig. 4,5 y 6). Conociendo la configuración del agua alrededor del ión de sodio[5] hay que adscribir por analogía el origen de esta desorción a moléculas ubicadas originalmente en la supercjula. El precalentamiento de la zeolita NH_4CsY a 100°C (ver fig. 5) y de la zeolita NH_4X a 95°C (ver fig. 7) elimina casi completamente estas desorciones mientras que el mismo pretratamiento realizado hasta 62°C a la zeolita NH_4A no las varía fundamentalmente (ver fig. 9 y 10). Sin embargo, un decrecimiento de la presión total por encima de la muestra baja estas señales en la zeolita NH_4Y en forma notable (ver fig. 4).

b) En la región de temperatura por encima de 120°C a 450°C se observa en todas las muestras una serie de picos de desorción tanto del agua como del amoníaco, lo que hace suponer la existencia de múltiples sitios de ubicación del agua y del ión amonio en la red zeolítica (ver las figuras y la tabla III). Además, la presencia simultánea de ambas curvas de desorción indica claramente el difícil acople del ión amonio con

su ambiente y la complejidad de la interpretación de las curvas termogravimétricas etc. Una comparación con los datos experimentales antes publicados (ver tabla IV), obtenidos mediante las técnicas ATD y ATG[2,3] muestran:

i) Las temperaturas de los picos de desorción evaluadas por medio de la E.M. son generalmente encontradas a más bajas temperaturas que las publicadas anteriormente (para las zeolitas NH_4Y y NH_4CsY entre 30°C y 100°C, y para la zeolita NH_4X solamente hasta 15°C), lo que puede ser causado por la alta rata de calentamiento de 10°C/min aplicada en las técnicas usadas por P. Chu y sus colaboradores y también por la menor presión total por encima de las muestras en las mediciones por E.M..

ii) En todos los casos comparables la estructuración de las curvas de desorción del NH_3 y del agua obtenidas mediante la E.M. es mucha más fina que la de las registradas por medio de las otras técnicas e indica, además, que la desorción del agua y del amoníaco es en muchos casos simultánea en casi todo el rango de medición, a diferencia de los estudios ya publicados.

Ahora bien, de la tabla II se puede observar que en la zeolita NH_4Y existen varios sitios de ubicación del ión amonio en la superjaula (ver fig. 2), donde el pico a 190°C es causado por una desorción de agua y amoníaco y los de 250°C y 360°C por casi amoníaco puro, lo que hace posible concluir que en el primer caso la presencia de aproximadamente una molécula de agua en su alrededor facilita su localización. No obstante, las curvas de desorción térmicas obtenidas mediante la técnica de E.M. no permite decidir, si el ión NH_4^+ producido cerca de 250°C y 360°C puede ser ubicado en la superficie de la red zeolítica sin la necesidad de una molécula de agua en su ambiente. Sin embargo, la fina estructuración de su espectro de infrarrojo correspondiente, medidos mediante la técnica de compensación[4] hace proponer que el ión amonio puede existir solo, ligado únicamente por puentes de hidrógeno a los oxígenos incorporados en la estructura cristalina zeolítica, por lo cual hay que concluir que los picos de desorción del amoníaco prácticamente puros, medidos mediante la técnica E.M., representan la descomposición de un ión amonio sin agua en su alrededor, localizado en la superficie interna de la zeolita.

La conclusión arriba formulada es útil para la interpretación de las curvas de desorción de la zeolita NH_4CsY. Suponiendo, además, que el cesio no puede sustituir iones de amonio ubicados en la unidad sodalítica[2], estos iones poseen dos formas diferentes de ubicación y siempre ligados con una molécula de agua para su mejor estabilización térmica a 170°C y 300°C. La diferencia en las temperaturas características de los picos de desorción, medidos para las zeolitas NH_4Y y NH_4CsY muestra claramente

que los sitios de ubicación del ión amonio se distinguen en su configuración.

Una disminución de la presión total por encima de las muestras sin pretratamiento reduce la antes visible estructuración de las curvas de las zeolitas A e Y de desorción (ver fig. 4 y 8). Esta destrucción es mayor cuando la relación Si/Al crece, es decir, los gradientes eléctricos en la superficie interna de la red zeolítica aumentan, los cuales amplían la heterogeneidad de los sitios de ubicación del ión amonio, ensanchando con eso los picos de desorción en tal forma que es posible registrar finalmente un contínuo de las curvas anteriores, donde en la muestra NH_4Y solamente en la desorción del agua se puede reconocer en parte los antiguos picos del amoníaco. Este efecto no es tan pronunciado en la zeolita A, en la cual el intenso pico de desorción a bajas temperaturas indica la conservación de sitios de ubicación preferenciales aunque la antes observada separación entre el ión amonio anhidro y el ligado con agua tiende a desaparecer. Naturalmente, es necesario tomar en cuenta, que la reducción de la presión total disminuye la concentración del agua adsorbida en una magnitud, a la cual la contribución de moléculas acopladas a defectos cristalinos no puede ser despreciada completamente[5].

El cambio de las intensidades de los picos de desorción, causado por el pretratamiento térmico de las muestras (ver fig. 5,7 y 9) se detecta tanto para el ión amonio como también para el agua. Este fenómeno se puede explicar fácilmente, postulando una migración a sitios térmicamente más estables, es decir, con menos interacción del ión amonio y del agua con su ambiente. Mientras que en la zeolita NH_4CsY el número y el tipo de los sitios de ubicación no varían, en la zeolita NH_4X se registra, además, una simplificación de las curvas de desorción, ubicando el ión NH_4^+ predominantemente en un único sitio de localización (ver fig. 7), y en la zeolita NH_4A se nota un ligero desplazamiento de las curvas de desorción a una temperatura más alta, aunque la temperatura del pretratamiento térmico fue menor que la aplicada a la zeolita NH_4CsY. Estos hacen pensar en una interacción más fuerte en las zeolitas faujasitas en base a la existencia de mayores gradientes eléctricos en la última. Además, de las figuras 8 y 9 se observa que el pico de desorción del amoníaco de la zeolita NH_4A, caracterizado por una temperatura cerca de 120°C, se desplazó durante el pretratamiento térmico a temperaturas más altas, reduciendo simultáneamente la concentración de los sitios ocupados por el ión amonio acoplado al agua (despreciando en esta consideración el pico de desorción de agua a 130°C).

En todo caso, la formación de los intensos picos de desorción del amoníaco y del agua en las zeolitas NH_4A a una temperatura de 400°C (ver fig. 9) es sorprendente y

exige postular un sitio bien definido del ión amonio ligado a una sola molécula de agua con un comportamiento muy similar a los sitios detectados en la zeolita NH_4CsY. Esta propiedad es aparentemente típica al ión amonio en un espacio limitado como en la unidad sodalítica y en una zeolita NH_4A altamente intercambiada, donde prácticamente toda la superficie de la red cristalina está ocupada inicialmente por los iones amonio.

Algo diferente se comporta la zeolita NH_4X, en la cual a pesar del desplazamiento del pico central de desorción del NH_3 a más altas temperaturas originado por el pretratamiento térmico la gran mayoría de los iones amonio se ubican casi exclusivamente en el sitio menos estable térmicamente (ver fig. 7). Aparentemente, el amplio espacio disponible en esta zeolita para localizar el ión amonio hace posible su interacción directa con la superficie cristalina interna de la red zeolítica, que en este caso es dominante y no exige moléculas de agua para su estabilización. Una confirmación de este hecho, se presenta en las curvas de desorción de una zeolita con un notablemente menor intercambio iónico de 30% solamente. Aquí, (ver fig. 10) el ión amonio interactúa también en su mayor parte directamente con la superficie interna cristalina sin ser perturbado visiblemente por una molécula de agua en su ambiente, teniendo espacio suficiente para su incorporación en la red zeolítica, lo que se manifiesta claramente en la desigualdad de las curvas de desorción en esta zeolita y de las de las figuras 5 y 9.

AGRADECIMIENTO

Los autores quieren expresar sus más expresivas gracias al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la U.C.V. por su apoyo económico para la realización de este proyecto.

BIBLIOGRAFIA

1. Zhadanov, S.P., Kiselev, A.P, Lygvin, V.I. y Titova I., Zh.fiz.khim. 38, 2403 (1964) y 39, 2554 (1965).
2. Chu, P., J. Catalysis, 43, 346 (1976).
3. Chu, P. y Dwyer F., J. Catalysis, 61, 454 (1980).
4. Bunger, M., Martínez, A., Brito, J., Espaillat, E. y Correa, A., III Simposium Latinoamericano de Catálisis Lisboa, Portugal, 319 (1984).
5. Beagley, B., Dwyer, J. y Ibrihim, T.K., J.C.S. Chem. Comm., 493 (1978).